



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

IP04/3735

REC'D 19 NOV 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03026470.9

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Anmeldung Nr:
Application no.: 03026470.9
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 20.11.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Apit Corp. S.A.
10, avenue de France
1950 Sion
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Procédé de dépôt de film et dispositif pour la mise en oeuvre du procédé

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

A23G/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Procédé de dépôt de film et dispositif pour la mise en œuvre du procédé.

La présente invention concerne un procédé de dépôt de film sur un objet en matériau perméable aux gaz et/ou aux liquides.

5

La demande de brevet WO-A-9622030 divulgue un dépôt de film inorganique sur la surface d'un produit mangeable. L'épaisseur du film décrit témoigne du fait qu'il est question d'un dépôt de film par voie chimique ou plasmochimique. L'expérience montre, cependant que le dépôt de films inorganiques à cet effet est complexe, cher, et peu fiable.

10 La présence dans l'organisme humain d'éléments tels que des débris de films inorganiques, contenant différents métaux sous forme d'oxydes peut avoir des conséquences néfastes. Le procédé décrit dans cette référence s'opère par plasma sous vide. Le gros désavantage de ce procédé et de ses dispositifs est qu'il est cher, complexe, et peu approprié à la production en série, la rendant peu fiable, extrêmement délicate et

15 onéreuse.

Un but de la présente invention est de réaliser un traitement de dépôt de film sans les inconvénients précités.

20 Le but de l'invention est réalisé par le procédé selon la revendication 1.

L'avantage du film organique est qu'il est facilement faisable de manière à être compatible avec l'organisme humain, lui-même composé principalement de substances organiques. L'invention se base sur un processus plasmochimique pour le dépôt dudit film. Ce

25 processus peut être réalisé avantageusement à pression atmosphérique.

Le film déposé par voie plasmochimique est un film fin de manière à assurer une bonne adhésion avec le corps traité et à assurer une bonne adhésion avec le corps traité et à recouvrir la plus grande partie possible de sa surface, même s'il est poreux. L'épaisseur

30 de film est comprise entre 0,2nm (couche monomoléculaire) et 0,2µm (épaisseur au-dessus de laquelle le film déposé peut se désagréger et se séparer de la surface traitée.

Le plasma généré, selon l'application, fonctionne en régime continu. Il est alimenté par une source de courant continu, ou alternatif ou à haute fréquence ou en micro-ondes. Le

35 plasma généré est efficace en régime par impulsions. Dans ce cas, outre l'état du plasma

T-672
P.06/14
F-568

2

thermodynamique, propice à la formation efficace de film sur la surface
site avantageusement les ondes de choc générées par les impulsions de la
vibrations ultrasoniques qui en résultent, ainsi que la destruction de la
couche hydrodynamique sur l'objet traité. Tous ces éléments concourent à accélérer
5 le procédé de dépôt de film et d'en augmenter son efficacité.

Les gaz précurseurs, porteurs des éléments composant le film, sont introduits dans la
zone de dépôt du film soit simultanément notamment sous forme de mélange, soit
consécutivement sous forme de portions de différents mélanges gazeux. Dans le premier
10 cas, l'expérience a montré qu'une composition optimale des quantités des différents gaz
précurseurs peut être atteinte empiriquement. Cet optimum correspond physiquement à la
liaison des molécules sur la surface traitée et non entre elles en volume (avec formation
de nanopoudres qui contamineraient la surface traitée). En pratique l'optimisation permet
d'atteindre une vitesse maximum de dépôt et un niveau maximum de barrière aux gaz et
15 aux liquides de la part du film déposé.

Dans le deuxième cas, il est possible, tout en conservant l'opportunité de déposer des
films de composition optimale, contenant un minimum de nanopoudres, ou n'en contenant
pas, de former des films multicouches qui assurent non seulement l'imperméabilité de
dépôt mais sa flexibilité, sa solidité et d'autres propriétés (mécaniques, optiques,
20 chimiques). Dans ce cas, le film résultant a une composition variable sur son épaisseur.
En particulier, le film peut être considéré comme multicouche.

Les paramètres du processus de dépôt de film peuvent être adaptés de manière à tuer les
micro-organismes qui se trouvent sur la surface traitée au moment du traitement. Cette
25 propriété de la présente invention est particulièrement utile lors du traitement des produits
alimentaires. Lors de ce traitement, ces produits sont non seulement recouverts d'un film
protecteur empêchant la migration des gaz (en particulier de l'oxygène) de vapeurs (en
particulier des vapeurs d'eau) et de l'eau en phase liquide, mais aussi de celle des micro-
organismes tels que, par exemple, les moisissures ou les levures apportées de
30 l'atmosphère ambiante ou des contacts extérieurs.

Différentes variantes du procédé selon l'invention sont définies en particulier par les
caractéristiques des revendications 2-11.

3

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 12. Ce dispositif contient des conduits permettant d'amener les gaz précurseurs dans la zone de dépôt de films. En particulier, ces conduits sont conçus de manière à pouvoir transporter des gaz ou liquides précurseurs contenant des éléments halogènes (Cl, F).

Le dispositif est pourvu d'un générateur de plasma et permet de réaliser le dépôt dudit film par voie plasmochimique.

Selon l'invention, le générateur de plasma peut être avantageusement un générateur à courant continu, ou à courant alternatif, ou à haute fréquence, ou à micro-ondes. Il peut également être conçu de manière à alimenter la décharge de plasma en impulsions électriques. Dans ce cas, il comprend par exemple un dispositif hacheur permettant de former les impulsions suivant les contraintes du procédé.

Différentes variantes du dispositif selon l'invention sont définies, en particulier, par les caractéristiques des revendications de 12 à 17.

Deux formes d'exécution du dispositif sont illustrées dans les fig. 1 et 2.

Figure 1.

Exemple de générateur de plasma à deux buses pour traitement local avec balayage de la surface traitée dans deux dimensions.

1. Source de courant (par exemple de courant alternatif $\pm 1000V$; $f=50Hz$)
2. Conduits-électrodes
3. Zones de décharge
4. Flux de plasma
5. Conduits de gaz de support de la décharge (par exemple Ar)
6. Système d'apport des gaz précurseurs comprenant des conduits d'apport des composantes, un mélangeur, un conduit d'apport du mélange dans la zone de plasma
7. Directions de balayage en deux dimensions
8. Substrat (corps traité)

9. Support

Figure 2.

5 Exemple d'un générateur linéaire pour exploitation industrielle du procédé.

10. Convoyeur

11. Container des produits traités

12. Corps du générateur linéaire, intégrant les conduits, le ou les mélangeurs, les
10 débitmètres, les valves et le contrôleur

13. Ordinateur

Exemples.

15 1. Un film organique monocouche contenant du Cl, du F, du C et de l'oxygène a été
déposé sur des biscuits du type "petit beurre" (dispositif fig.1)

Durée du dépôt : 10 sec

Epaisseur du film : ~ 100nm

Composition des gaz précurseurs : CF_4 90%, C_2H_6 8%, CHCl_2F 2%

20 Résultat : formation d'un film imperméabilisant

Tests : augmentation du poids du biscuit immergé dans l'eau pendant 20sec

Non traité : 150%

Traité : 1,2%

25 2. Un film organique multicouche contenant du F, du C et de l'hydrogène a été
déposé sur des "corn flakes" (dispositif fig.2)

Durée du dépôt : 7 sec

Epaisseur du film : 50-70nm

Composition des gaz précurseurs : CF_4 85%, C_2H_2 10%, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 5%

30 Résultat : formation d'un film imperméabilisant

Test : augmentation du poids du produit immergé dans l'eau pendant 15sec :

Non traité : 120%

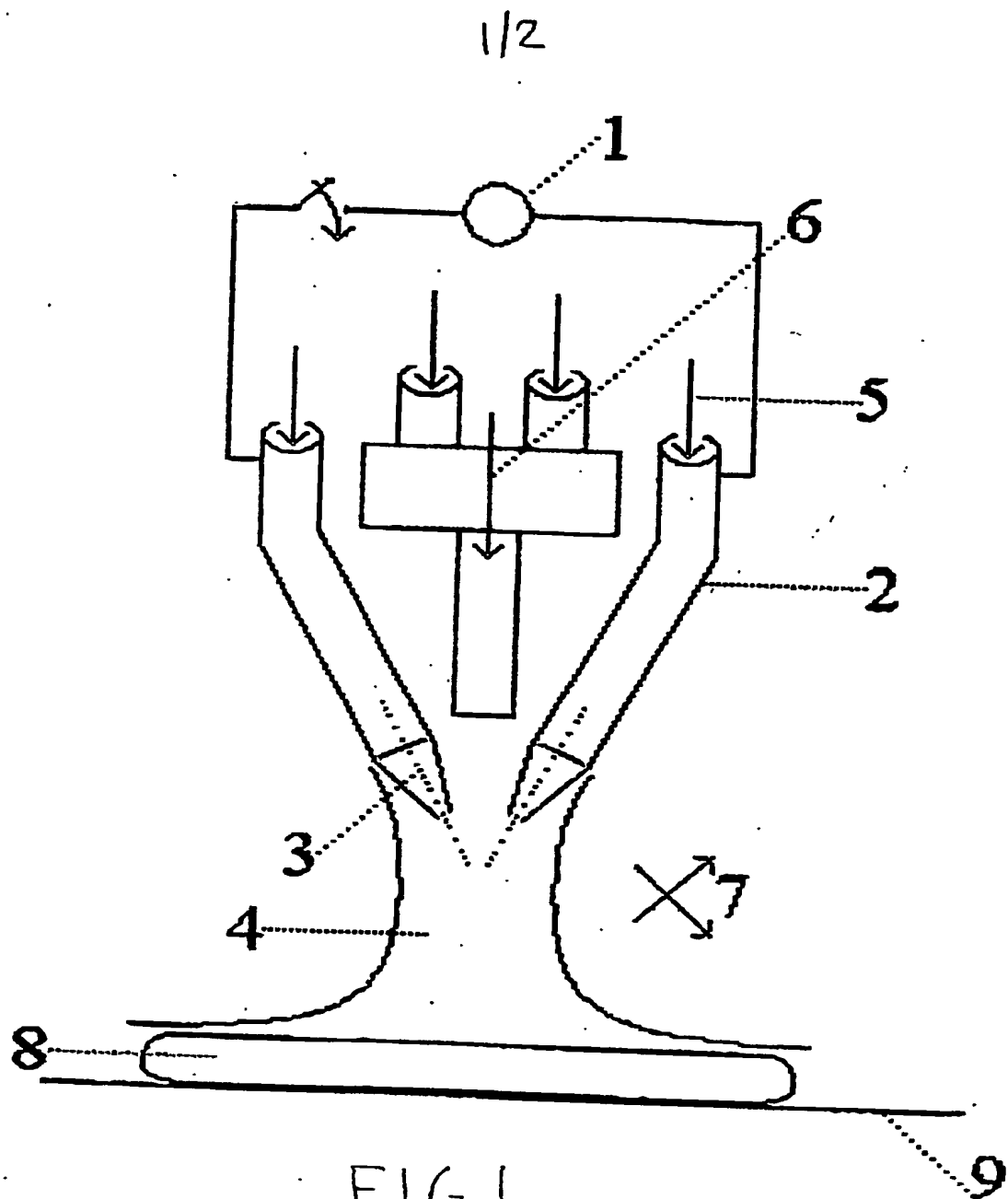
Traité : 3,5%

35

Revendications

- 5 1. Procédé de dépôt de film sur la surface d'objets perméables aux gaz et/ou au liquides par un traitement par plasma, caractérisé en ce que le film déposé est partiellement ou totalement en matière organique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le film déposé contient des éléments halogènes, notamment le fluor et le chlore.
- 10 3. Procédé selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le dépôt de film est réalisé par plasma à pression atmosphérique.
4. Procédé selon les revendications précédentes caractérisé en ce que le film déposé a une épaisseur comprise entre 0,0002µm et 0,2µm.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le
15 dépôt de film s'effectue par un plasma généré en régime continu.
6. Procédé selon l'une des revendications 1-4 caractérisé en ce que le dépôt de film s'effectue par un plasma généré par des impulsions de courant électrique.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on alimente le plasma en différents composants gazeux au courant du procédé afin
20 que le film déposé est un film multicouche ou de composition variable sur son épaisseur.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange de gaz précurseurs pour former, par voie plasmochimique, ledit film.
- 25 9. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la composition et le débit du mélange de gaz précurseurs est contrôlé empiriquement de manière optimisée la vitesse du dépôt de film et le niveau de barrière aux gaz et aux liquides du film déposé.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on
30 contrôle les paramètres du plasma afin de réduire le nombre des micro-organismes actifs sur la surface traitée.
11. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il contient un système de conduits permettant d'alimenter le processus de dépôt de film par des éléments liquides, gazeux ou
35 sous forme de suspension permettant la formation d'un film organique.

12. Dispositif selon la revendication 12 caractérisé en ce que lesdits conduits permettent une alimentation contenant des éléments halogènes.
13. Dispositif selon la revendication 12 ou 13 caractérisé en ce qu'il contient un générateur de plasma permettant de déposer ledit film par voie plasmochimique.
- 5 14. Dispositif selon la revendication 12, 13 ou 14 caractérisé en ce que le système d'alimentation et de contrôle comprend des conduits, vannes, débitmètres, et un contrôleur, qui servent à assurer l'alimentation par portions de manière à former des films soit monocouche, soit multicouche, soit de composition variable sur leur épaisseur.
- 10 15. Dispositif selon la revendication 12, 13, 14 ou 15 caractérisé en ce que le générateur de plasma est un générateur à courant continu, alternatif, à haute fréquence, ou à micro-ondes.
- 15 16. Dispositif selon la revendication 12, 13, 14 ou 15 caractérisé en ce que le système de génération du plasma contient un hacheur permettant d'assurer un régime de traitement plasmochimique en impulsions.



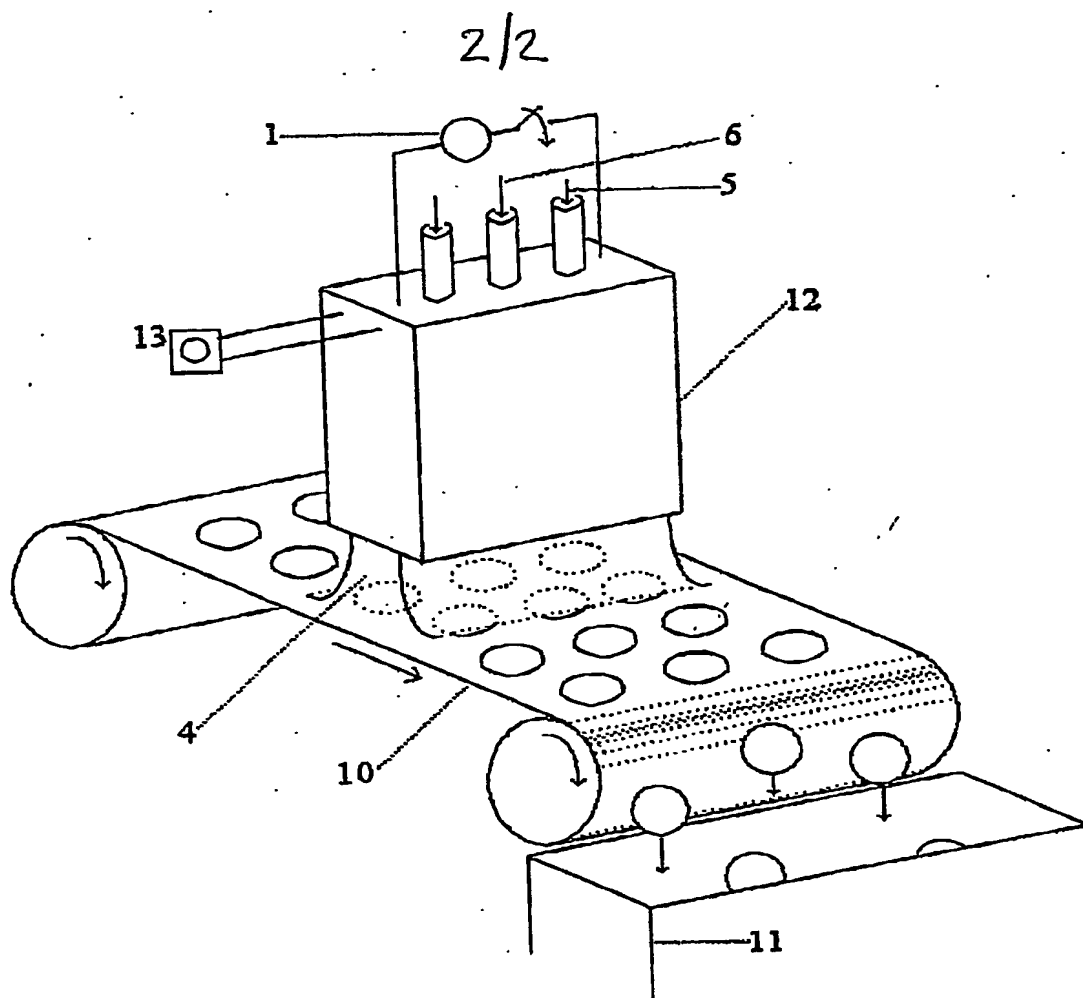


FIG 2

(1 9 . 1 1 . 0 4)



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 19 NOV 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

IB/04/3795

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04002256.8

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Anmeldung Nr:
Application no.: 04002256.8
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 02.02.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Apit Corp. S.A.
10, avenue de France
1950 Sion
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Procédé de dépôt de film mince par plasma

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

EP/20.11.03/EP 03026470

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

A23P/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Procédé de dépôt de film mince par plasma

La présente invention concerne un procédé de dépôt d'un film mince sur une surface à traiter par plasma. L'invention concerne notamment le dépôt de films
5 organiques ou polymériques, plus particulièrement pour l'imperméabilisation de la surface à traiter.

Des procédés pour le dépôt d'un film mince par plasma sur la surface d'un objet à traiter sont déjà connus ou utilisés dans divers domaines, par exemple pour le
10 dépôt de couches minces sur des semi-conducteurs, tel que décrit dans le brevet américain US 5,569,502, pour le dépôt de couches barrières ou d'imperméabilisation sur la surface de bouteilles en PET, tel que décrit dans la demande internationale PCT/IB02/01001, pour le dépôt de films sur des textiles, tel que décrit dans le brevet européen EP 1 024 222, pour le dépôt de
15 films imperméables comestibles pour des aliments, tel que décrit dans la demande WO 96/22030.

Dans beaucoup de ces applications, on cherche à déposer des couches très minces en vue des avantages que celles-ci procurent, tels que la flexibilité, la
20 transparence, la possibilité de former des multicouches, l'absence d'influence sur les caractéristiques générales de l'objet à traiter, ou encore pour d'autres propriétés.

Dans le cas de produits ingérables, tels que les produits alimentaires ou
25 pharmaceutiques, une couche très mince a l'avantage de passer inaperçue par le consommateur.

Dans le domaine textile, les couches très minces ont l'avantage d'être très flexibles et de pouvoir maintenir leur intégrité malgré les déformations
30 importantes que doivent subir les objets faits de tissu, tels que les vêtements. Il

est cependant important que cette couche soit très uniforme afin de garantir ses propriétés d'imperméabilisation ou d'autres propriétés voulues sur toute la surface à traiter.

- 5 Les procédés de dépôt d'un film mince par plasma concernent souvent le dépôt de films inorganiques, résultant de réactions plasmochimiques de particules (ions, atomes, radicaux, particules activées) provenant d'un gaz ou d'un mélange de gaz précurseurs activés par un plasma. La plupart des procédés proposés s'effectuent sous vide partiel pour pouvoir mieux maîtriser les
- 10 paramètres du plasma et les conditions de développement de la couche mince. Les procédés à vide sont toutefois extrêmement onéreux pour des applications industrielles et la production en série. En outre, la présence d'un vide a le désavantage d'influer sur les propriétés de l'objet à traiter, (par exemple, en déshydratant les objets à traiter). Un autre problème rencontré dans la
- 15 formation d'un film mince par des procédés de plasma connus, est la création de poudre non désirée sur la surface traitée.

- Bien que les films inorganiques soient souhaités dans de nombreuses applications, il y aura également un avantage de pouvoir former des films
- 20 minces en matières organiques ou polymériques, surtout, mais pas seulement, dans le domaine des produits ingérables, tels que les produits comestibles ou pharmaceutiques. En effet, même si certains matériaux inorganiques sont autorisés dans des aliments en petites quantités, et proposés par exemple dans la demande WO 9622030, il y a une volonté générale d'éviter leur utilisation tant
- 25 que possible. La présence dans l'organisme humain d'éléments tels que des débris de films inorganiques, contenant différents métaux sous forme d'oxyde, peut avoir des conséquences néfastes. De surcroît, le procédé décrit dans la demande précitée s'opère par plasma sous vide, procédé qui est onéreux et peu approprié à la production en série. L'expérience montre également que le
- 30 procédé de dépôt de films inorganiques sur des surfaces à traiter d'aliments, de

tissus, du papier et d'autres objets, dont la géométrie et les propriétés de surface peuvent varier relativement fortement d'un objet à l'autre, est extrêmement difficile à maîtriser de manière fiable.

- 5 En ce qui concerne le domaine alimentaire, les couches de protection contre l'oxydation (barrière à l'oxygène) ou contre l'absorption ou la perte d'humidité (barrière à l'eau et la vapeur d'eau) sont très recherchées et divers procédés de dépôt de films organiques, tels que les couches de cellulose, polydextrose, de lipides ou de protéines, sont proposés dans l'état de la technique. Les procédés
- 10 connus de dépôt de films organiques sur des produits comestibles s'opèrent toutefois sans plasma et résultent dans des couches dont l'épaisseur n'est pas suffisamment faible pour rester inaperçue ou où les propriétés de barrière de la couche ne sont pas très bonnes ou fiables.
- 15 Par exemple, dans la demande de brevet WO 87/03453, on propose d'utiliser des dépôts organiques, comme la cellulose et les couches lipides pour protéger des produits comestibles. Ces couches se déposent sous forme de solution ou de suspension liquide et sont ensuite séchées. Outre la difficulté de déposer un film très mince formant une bonne barrière par un tel procédé, le procédé de
- 20 séchage est coûteux et peut avoir des effets néfastes sur l'objet à traiter.

Dans le brevet US 6,312,740, on propose de déposer une couche sous forme de poudre comestible chargée électrostatiquement sur la surface des produits alimentaires, une décharge corona étant utilisée pour charger les particules de

25 poudre. Il est mentionné que la dimension idéale des particules est de l'ordre 120 μm , de telles dimensions ne restant toutefois pas inaperçues par un consommateur.

Il convient de souligner que l'efficacité des couches déposées est déterminée

30 par leur épaisseur, leur densité et leur adhésion à la surface à traiter. Dans le

cadre de dépôt d'un film sur des produits comestibles, l'augmentation de l'épaisseur de la couche entraîne une altération du goût du produit protégé. L'expérience montre que l'on ressent des particules dont les dimensions dépassent 1 μm . Cela revient à exiger qu'une couche protectrice soit ultrafine, si possible moins de 0,5 μm . Dans le domaine alimentaire on recherche également des couches qui ne contiennent aucun produit toxique, qui n'influencent pas le goût du produit, et pour la plupart des applications qui ne sont pas solubles dans l'eau.

- 10 Aucun procédé proposé à ce jour ne répond de manière satisfaisante à ces exigences.

Ces propriétés de couches minces sont également recherchées pour des applications dans d'autres domaines, par exemple pour l'imperméabilisation de textiles ou de papier, le dépôt d'un film sur des bouteilles et emballages, notamment dans les domaines alimentaire ou pharmaceutique, ou encore dans d'autres applications.

- 20 Au vu de ce qui précède, un but de l'invention est de fournir un procédé de dépôt d'un film sur une surface à traiter, le film étant très mince, uniforme et efficace, le procédé étant adapté à une production industrielle, notamment le traitement d'objets produits en grande série.

25 Il est avantageux que le procédé et le dispositif pour la mise en oeuvre du procédé ne soient pas onéreux.

- 30 Il est avantageux de fournir un procédé et un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé qui permettent de déposer, de manière fiable, des couches minces sur des objets de différentes formes et dimensions ou ayant des surfaces complexes.

Il est avantageux de fournir un procédé de dépôt d'un film mince qui ne contient pas ou peu de composants inorganiques, notamment dans les domaines alimentaire et pharmaceutique.

5

Il est avantageux de fournir un procédé de dépôt d'un film sur divers aliments ou produits pharmaceutiques ou autres produits ingérés pouvant être mis en oeuvre dans une chaîne de production à un coût raisonnable.

-
- 10 Il est avantageux de fournir pour certaines applications un procédé de dépôt d'une couche très mince, en particulier inférieure à 1 μm , en matière organique ou polymérique sur la surface à traiter de divers matériaux.

- 15 Un autre but de l'invention est de fournir un film imperméabilisant pour des aliments, produits pharmaceutiques ou autres produits ingérables, qui est efficace, fiable et non nocif.

- Un autre but de l'invention est de fournir des revêtements organiques ou polymériques très minces, uniformes et efficaces, notamment des revêtements
- 20 formant barrière à des liquides ou des gaz.
-

Des buts de l'invention sont réalisés par le procédé selon la revendication 1.

- 25 Dans la présente invention, le processus de dépôt de film est basé sur la génération d'un plasma dans un mélange de gaz plasmagène inerte et de gaz précurseurs et sur la projection du gaz (plasma) formé sur la surface à traiter. Les gaz précurseurs comprennent au moins deux composantes.

- 30 Une première composante comprend des substances organiques saturées ou d'un mélange de substances organiques saturées.

Une deuxième composante comprend des substances organiques non-saturées ou un mélange de substances organiques non-saturées.

- 5 Dans la composition des gaz précurseurs rentrent le carbone et/ou l'hydrogène et/ou des éléments halogéniques.

Les substances organiques non-saturées sont la source principale de radicaux multivalents libres lourds. Ceux-ci constituent principalement les blocs de
10 construction de la chaîne polymérique.

Les substances organiques saturés, suite aux procédés plasmochimiques dans la zone de plasma, se trouvent être la source principale de radicaux libres légers, avec une seule liaison libre. Ces radicaux sont responsables de l'arrêt
15 du développement de la chaîne polymérique.

Les radicaux multivalents lourds adsorbent davantage à la surface. Cela fait que les rapports entre les quantités de blocs de construction et des radicaux à une liaison seront différents sur la surface à traiter et dans le volume. D'une
20 part cela va donner une chaîne polymérique écourtée et donc une limitation à la formation de poudres en volume, et de l'autre, un dépôt intensifié de film à la surface.

Le dépôt de film est stimulé par une activation préalable de la surface.

25

Un autre avantage important de ce procédé est qu'il peut être effectué à pression atmosphérique et ne nécessite donc aucune pompe, ni enceinte à vide, simplifiant par conséquent les équipements pour la mise en oeuvre du procédé en milieu industriel, notamment pour le traitement d'objets en série.

30 L'utilisation de deux gaz précurseurs ou mélanges de gaz précurseurs selon

l'invention permet également d'obtenir une vitesse de dépôt de film élevée, plus élevée que les dépôts réalisés par des "procédés de plasma à vide.

5 Le procédé selon l'invention a également l'avantage de placer la décharge électrique pour la création du plasma à une distance relativement éloignée de la surface à traiter, ce qui permet d'optimiser le rendement du procédé et d'éviter le problème de surchauffe de l'objet à traiter. En effet, les radicaux issus des au moins deux gaz précurseurs ou mélanges de gaz précurseurs passent dans le plasma et vivent un certain temps, correspondant au temps maximal de
10 migration pour amener les radicaux à la surface à traiter pour la réaction plasmochimique avec celle-ci. Cette distance optimale est également déterminée par la nécessité d'activer la surface à traiter par les particules ionisées et le rayonnement ultraviolettes et par les atomes activés formés par le plasma.

15 Pour l'obtention de films polymériques protecteurs, sur la surface de produits, par exemple, alimentaires, on peut avantageusement utiliser comme précurseurs des gaz formés de C_kH_l , C_mF_n ou $C_sH_pF_r$, ou de leurs mélanges. La formation du film protecteur est conditionnée par des procédés
20 plasmochimiques en volume et en surface.

Les procédés en surface ont lieu sur la surface de l'objet à traiter, en plusieurs stades :

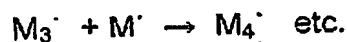
- 25
- Formation de centres de développement sur la surface à traiter, préalablement activée par le plasma. Cette surface peut être lisse ou rugueuse on même fortement accidentée, puisque le milieu activé agissant sur la surface à pression atmosphérique, surtout hors d'équilibre thermodynamique, peut avoir une très

faible viscosité et qui conditionne la pénétration des composants actifs entre les aspérités de la surface.

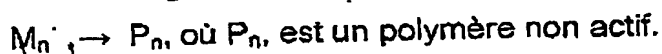
- 5 • Naissance (initiation) de chaînes dues au dépôt de radicaux libres multivalents actifs, provenant du gaz ou mélange de gaz précurseur lourd, sur la surface à traiter :



- 10 • Développement de chaînes :



- 15 • Rupture de la chaîne par les radicaux monvalents provenant du gaz ou mélange de gaz précurseur léger :



20 De cette manière, on voit que la formation de la couche polymérique sur la surface du produit à traiter comprend la formation de « blocs de construction » dans la zone de plasma; la migration de ces blocs vers la surface, et la formation d'une couche polymérique ne contenant pas de radicaux libres, sur la surface.

25 Il y a, bien sûr, une concurrence entre la formation de poudres polymériques, en volume, et la formation de la couche polymérique en surface. Cette concurrence est résolue notamment par le choix des composantes du mélange des gaz organiques précurseurs.

30.

Par exemple, on utilise avantageusement un mélange d'une composante non-saturée telle que l'hexafluorpropylène (C_3F_6), et d'une composante saturée telle que le tétrafluorméthane (CF_4).

5-

Le CF_4 , passant dans le plasma, forme, notamment, des radicaux légers $CF_3\cdot$. Ce sont ces radicaux qui arrêtent la formation des chaînes polymériques.

10 Le C_3F_6 forme les biradicaux lourds ($CF_3\cdot-CF_2\cdot$) qui sont les blocs de fabrication des polymères.

En principe, ces réactions ont lieu en volume et sur la surface traitée. La concurrence entre la formation des polymères en volume et en surface est déterminée par le rapport entre les concentrations des radicaux lourds et
15 légers. A la surface, la concentration des biradicaux lourds prévaut sur celle des radicaux légers, à qui avantage la formation du film polymérique sur la surface traitée.

En volume, la concentration des radicaux légers $CF_3\cdot$ prévaut sur celle des
20 radicaux lourds. Il en résulte que la formation des poudres polymérique y est freinée.

En variant les proportions de ces composantes de manière empirique, les
25 expériences réalisées dans le cadre de l'invention montrent qu'on peut pratiquement exclure la formation de poudre en volume.

L'utilisation de précurseurs fluoroorganiques, comme dans l'exemple précité, permet la formation d'un film de polytétrafluoréthylène ($-CF_2-CF_2-$)_n sur la
30 surface à traiter.

Le film de polytetrafluoréthylène (aussi connu couramment sous le nom "teflon") est un film ayant de très bonnes propriétés imperméabilisantes par rapport à l'eau et à l'oxygène et est un matériau non nocif, et donc bien adapté à des utilisations dans le domaine des produits comestibles, que ce soit pour le dépôt d'un film sur des produits alimentaires ou sur les emballages pour le conditionnement de produits alimentaires ou de boissons.

10 D'autres précurseurs halogéno-organiques peuvent aussi être utilisés pour la formation de couches polymériques sur une surface à traiter. La présence du chlore dans les produits ingérables n'étant toutefois, d'une manière générale, pas désirée, les couches polymériques contenant du chlore sont à utiliser dans les domaines non alimentaires.

15 Dans le cadre de l'invention, on peut également utiliser, en tant que gaz précurseur, des hydrocarbures permettant de former des films polymériques sur la surface à traiter, notamment du polyéthylène ramifié $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$.

20 Si le produit précurseur est un mélange contenant du carbone, du fluor (ou autre halogène) et de l'hydrogène, on a une réaction de co-polymérisation.

Un avantage important du procédé selon l'invention est qu'il est possible de bien maîtriser la formation de couches polymériques sur la surface de l'objet à traiter en évitant la croissance en volume et, par conséquent, d'obtenir des couches d'épaisseur très uniformes. La grande uniformité des couches déposées implique que des couches très minces, et même monomoléculaires, c'est-à-dire de l'ordre de 0.5 nanomètres, sont bien réparties sur la surface à traiter. Comme le développement de la couche sur la surface à traiter se passe en surface et non en volume, des couches avec des épaisseurs plus grandes peuvent également être déposées avec une grande uniformité; l'épaisseur des

25
30

- couches pouvant être contrôlée notamment en variant le temps de traitement. Il est également possible dans le cadre de l'invention de former un film multicouche, c'est-à-dire formé de couches de différentes compositions en injectant différents gaz précurseurs séquentiellement, lors du traitement par plasma. Le mécanisme permettant le développement des couches polymériques en surface a également l'avantage d'éliminer les radicaux libres, ce qui permet l'utilisation du procédé pour des produits comestibles. En résumé, les films polymériques formés par le procédé selon l'invention sont chimiquement stables, biocompatibles, imperméables aux gaz et à l'eau, ont une haute élasticité et solidité mécanique, et ont de bonnes qualités diélectriques. Leur épaisseur peut varier suivant les contraintes de l'application entre 0,5 nm (couché monomoléculaire) et 0,5 μm , épaisseur au-dessus de laquelle le film déposé peut se désagréger et se séparer de la surface traitée.
- 15 Le plasma généré, selon l'application, fonctionne en régime continu ou par impulsions. Il est alimenté par une source de courant continu, ou alternatif ou à haute fréquence ou en micro-ondes. Le plasma généré est spécialement efficace en régime par impulsions.
- 20 Le procédé peut avantageusement être mis en oeuvre en utilisant un plasma à pression atmosphérique, ce qui permet d'intégrer relativement facilement le dispositif de traitement dans une chaîne de production industrielle et de réaliser le dépôt de film à des cadences industrielles
- 25 Dans le procédé selon l'invention on génère de préférence un plasma hors d'équilibre thermodynamique, ce plasma étant propice à la formation efficace de couches, mêmes très fines, sur la surface à traiter à pression atmosphérique. On peut avantageusement contrôler les impulsions de la décharge, afin de générer des ondes de choc qui génèrent des vibrations
- 30 ultrasoniques améliorant les réactions plasmochimiques et détruisant la couche

limite hydrodynamique sur la surface à traiter. Tous ces éléments concourent à accélérer le procédé de dépôt de film et d'en augmenter son efficacité.

5 Les gaz précurseurs, porteurs des éléments composant le film, sont introduits dans la zone de dépôt du film soit simultanément notamment sous forme de mélange, soit consécutivement sous forme de portions de différents mélanges gazeux.

10 Dans le premier cas, la composition optimale des quantités des différents gaz précurseurs peut être atteinte empiriquement.

15 Dans le deuxième cas, il est possible, tout en conservant l'opportunité de déposer des films de composition optimale contenant un minimum de poudres ou n'en contenant pas, de former des films multicouche qui assurent non seulement l'imperméabilité du film mais sa flexibilité, sa solidité et d'autres propriétés (mécaniques, optiques, chimiques). Dans ce cas, le film résultant a une composition variable sur son épaisseur. En particulier, le film peut être considéré comme multicouche.

20 Les paramètres du processus de dépôt de film, et notamment les paramètres de génération du plasma et l'activation de la surface à traiter, peuvent être adaptés de manière à tuer les micro-organismes qui se trouvent sur la surface traitée au moment du traitement. Cette propriété de la présente invention est particulièrement utile lors du traitement des produits alimentaires. Lors de ce traitement, ces produits sont non seulement recouverts d'un film protecteur
25 empêchant la migration des gaz (en particulier de l'oxygène) des vapeurs (en particulier des vapeurs d'eau) et de l'eau en phase liquide, mais aussi de celle des microorganismes tels que, par exemple, les moisissures ou les levures apportées de l'atmosphère ambiante ou des contacts extérieurs.

30

Des dispositifs pour la mise en oeuvre du procédé et des exemples de traitement seront maintenant décrits à l'aide des dessins dans lesquels:

la Fig. 1 est un schéma simplifié, illustrant un dispositif de plasma à deux buses pour le traitement local avec balayage de la surface à traiter dans deux dimensions;

la Fig. 2 est un schéma simplifié, illustrant un dispositif de plasma selon l'invention, destiné à être inséré dans une chaîne de production industrielle;

10

la Fig. 3 est un schéma simplifié, illustrant une autre variante d'un dispositif de plasma à insérer dans une chaîne de production industrielle;

la Fig. 4 est un schéma simplifié, illustrant une autre variante d'un dispositif de plasma à insérer dans une chaîne de production industrielle;

15

la Fig. 5 est un schéma simplifié, illustrant une autre variante d'un dispositif de plasma à insérer dans une chaîne de production industrielle;

les Figures 6 à 11 sont des photographies de produits alimentaires non traités et traités, illustrant l'imperméabilité à l'eau des produits traités par des procédés de plasma selon l'invention par rapport aux produits non traités;

20

la Fig. 6 représente des gouttes d'eau colorée sur biscuits secs;

25

la Fig. 7 représente des biscuits secs dans l'eau, la Fig. 7a étant une photo faite immédiatement après immersion, et la Fig. 7b étant une photo faite 20 sec après immersion;

la Fig. 8 représente des biscuits secs dans l'eau, la photo étant faite 30 min après immersion;

la Fig. 9 représente des crackers dans l'eau, la Fig. 7a étant une photo faite
5 immédiatement après immersion, et la Fig. 7b étant une photo faite 20 sec après immersion;

la Fig. 10 représente des snacks feuilletés au beurre dans l'eau, la Fig. 7a étant
une photo faite immédiatement après immersion, et la Fig. 7b étant une photo
10 faite 40 min après immersion; et

la Fig. 11 représente des corn flakes dans l'eau, la Fig. 7a étant une photo faite
immédiatement après immersion, et la Fig. 7b étant une photo faite 1 h après
immersion.

15

Faisant référence aux Figures 1 à 5, un dispositif de traitement de surface par
plasma pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention comprend un ou
plusieurs générateurs de plasma 15, produisant un plasma 4 appliqué sur la
surface à traiter 8, en déplacement par rapport au générateur de plasma, soit
20 au moyen d'un système cinématique 9 tel qu'un convoyeur 10 (Figures 2, 3 et
5), ou débitant par force de gravitation à travers un réacteur 14 (Fig. 4) soumis
par exemple à des vibrations afin d'assurer le flux contrôlé des objets à traiter à
travers le réacteur.

25

Faisant référence plus particulièrement aux Figures 1 et 2, le générateur de
plasma 15 comprend une source de courant 1, par exemple une source de
courant alternatif 50 Hz avec une tension nominale de 1000 V, connectée à des
électrodes 2a, 2b, sous forme par exemple de tubes alimentés à une extrémité
par un gaz d'apport Q₃ et ayant, à l'autre extrémité, des buses 3a, 3b pour
30 diriger et influencer la forme du plasma généré 4. Le générateur de plasma 15

comprend en outre un système d'alimentation 6 des gaz précurseurs Q_1 , Q_2 , ce système comprenant des conduits d'entrée 6a, 6b, un mélangeur 6c, et un conduit de sortie 6d. Le système d'alimentation en gaz précurseur peut également être un dispositif distinct et séparé du générateur de plasma, mais il est avantageux d'intégrer ce dispositif dans le générateur ou bloc de générateurs, afin de pouvoir mieux maîtriser le passage des gaz précurseurs dans le plasma et l'apport des composants résultant sur la surface à traiter 8a.

10 Le conduit de sortie des gaz précurseurs 6d ainsi que les buses du gaz d'apport 3a, 3b permettent de diriger et de contrôler la forme géométrique du flux de plasma 4 sur le support 9 transportant les objets à traiter.

15 Le support 9 et/ou le générateur 12 peuvent être montés sur un système cinématique effectuant un mouvement relatif en une ou plusieurs dimensions, afin que le flux de plasma 4 balaye les objets à traiter. Le système cinématique peut être un convoyeur dans une chaîne de production industrielle, tel que montré dans la Fig. 2 et les Figures 3 et 5, où les objets à traiter 8 passent à travers le plasma 4 projeté vers la surface du convoyeur.

20 Dans le dispositif selon la Fig. 2, afin de former un rideau linéaire de plasma 4 ayant essentiellement la largeur du convoyeur sur lequel sont placés les objets à traiter, plusieurs générateurs de plasma peuvent être montés de manière juxtaposée dans un bloc de générateurs 12. Le bloc de générateurs a des conduits pour l'alimentation du gaz d'apport et précurseurs, une source de courant et un contrôleur à microprocesseur 13 couplé à la source de courant, afin de contrôler les paramètres d'alimentation en énergie électrique des générateurs de plasma.

30 Faisant référence à la Fig. 3, il est également possible de disposer des générateurs de plasma, sous forme de plasmotrons, le long du convoyeur de

part et d'autre de la bande 21 du convoyeur, le plasma étant enfermé dans une enceinte d'un réacteur délimitée par des parois 21 et comprenant des conduits de ventilation 22 des gaz résiduels. Dans ce cas, la bande 23 du convoyeur peut être sous forme de grille ou de mèche métallique afin de permettre le traitement par le plasma généré de part et d'autre de la bande 23 sur toute la périphérie de l'objet à traiter. Dans le cas du traitement de surface d'objets relativement petits ou légers, tels que montrés dans la Fig. 5, les générateurs de plasma 15 peuvent être disposés sous les objets à traiter, les forces hydrodynamiques des jets de plasma étant utilisées pour soulever et brasser les objets à traiter, assurant ainsi un traitement de surface par plasma sur toute la surface de l'objet.

Le brassage et le retournement des objets transportés sur un convoyeur peuvent également être effectués en faisant vibrer la bande du convoyeur et, dans ce cas, il est possible de ne prévoir des générateurs de plasma que du côté supérieur de la bande.

Au lieu d'utiliser un système cinématique pour le déplacement des objets à traiter, on peut également les débiter à travers les flux de plasma dans une enceinte de réacteur 14 par gravitation, ou par force hydrodynamique (par exemple, air soufflé). Le réacteur 14 peut être muni d'éléments de guidage, par exemple sous forme de parois 24, pour diriger les objets à traiter successivement dans les flux de plasma projetés par les générateurs de plasma 15. L'enceinte de réacteur 14 est de préférence vibrée afin d'assurer l'écoulement des objets à traiter à travers les orifices 25 formés par des éléments de guidage et servant à contrôler le débit d'objets à traiter à travers l'enceinte 14. L'évacuation des produits à traiter peut être dirigée dans un système de conditionnement 17 monté sur un système cinématique.

Les générateurs de plasma sont de préférence placés dans l'enceinte d'un réacteur composé d'un boîtier qui isole le plasma hydrodynamiquement de l'environnement extérieur, afin de mieux contrôler les flux de plasma sur les objets à traiter.

5

Le générateur de plasma peut être un générateur à courant continu, à courant alternatif, ou à haute fréquence, ou un générateur à micro-ondes. De préférence, le générateur est conçu de manière à alimenter la décharge de plasma en impulsions électriques. Dans ce cas, il comprend de préférence un

10 dispositif hacheur dans un microprocesseur 13 permettant de former les impulsions en amplitude et en durée suivant les contraintes du procédé.

Des exemples de traitement de surface d'objets et notamment de produits comestibles, utilisant des procédés selon l'invention, sont présentés ci-après.

15

Exemple 1

Le produit alimentaire à traiter est un biscuit sec, connu couramment sous la
20 désignation «Petit Beurre». Le produit a été placé dans le réacteur d'un
dispositif correspondant à la Fig. 1. Le traitement est effectué à pression
atmosphérique.

Les paramètres du procédé étaient les suivants :

25

1. Gaz plasmagène : argon
2. Gaz précurseur : tetrafluorméthane (50%) et
hexafluoropropylène (50%)

30

3. L'alimentation de la décharge s'effectue par une source de courant alternatif à haute tension. Le plasmotron est un générateur de plasma constitué de deux électrodes sous forme de buses par lesquels les gaz arrivent dans la zone de plasma.

5

4. Tension de mise en marche de la décharge : 10 kV

5. Tension pendant la décharge : 1÷2,5 kV

10

6. Courant : 100 mA

7. Les gaz plasmagène et précurseurs sont projetés dans la zone de décharge par les buses des électrodes

15

8. Le débit total de gaz est ≤ 5 l/min

9. La distance entre les électrodes et la surface traitée est de ~ 4 cm

20

10. La vitesse linéaire de la surface traitée par rapport au plasma est ~ 1 m/min

11. La vitesse de balayage est de 10 cm/min

25

12. La durée du traitement : 30 sec

Résultats:

30

La composition du film déposé, qui est vérifiée par spectroscopie infrarouge, est du tétrafluorethylène (téflon), l'épaisseur moyenne de la couche étant 30nm.

5 A l'aide de la méthode de spectroscopie électronique paramagnétique, il a été constaté qu'il n'y a aucune trace de radicaux libres résiduels sur la surface traitée.

Les biscuits traités ont été testés par rapport à la perméabilité à l'eau. Les gouttes d'eau déposées à la surface du biscuit non traité sont immédiatement absorbées. Les gouttes d'eau déposées sur la surface du biscuit traité ne
10 s'absorbent pas. Elles roulent sur la surface sans être absorbées, tel que montré dans la Fig. 6.

Les biscuits traités et non traités ont été immergés dans l'eau. Le biscuit traité s'est immédiatement imbibé d'eau, tel que montré dans la Fig. 7.

15 Le biscuit traité n'a commencé à absorber lentement de l'eau qu'après 30 min, tel que montré dans la Fig. 8.

L'augmentation du poids du biscuit immergé dans l'eau pendant 5 sec était
20 comme suit:

- Non-traité : 88 % ;
- Traité : 0,7 %.

25

Exemple 2

Le produit à traiter était les «Snacks feuilletés au beurre», tels que montrés
dans la Fig. 10.

30

Ils ont été traités à l'aide d'un dispositif tel que montré à la Fig. 1.

Les paramètres du procédé sont ceux de l'exemple 1.

5 Gaz précurseur : méthane - 60%, acétylène - 40%

Résultats:

L'épaisseur du film obtenu était 100 nm. Le film obtenu est constitué de polyéthylène. Les tests de perméabilité à l'eau ont montré que le produit non
10 traité s'imbibe d'eau en 1 minute. Le produit traité ne s'imbibait pas d'eau après 40 min. après son immersion, tel que montré dans la Fig. 10.

L'augmentation du poids d'un produit non traité et d'un produit traité immergés dans l'eau pendant 30 sec était :

15

- Non-traité : 91 % ;
- Traité : 0,8 %.

20 Exemple 3

Le produit traité était des "Corn Flakes", tel que montré dans la Fig. 11. Le dispositif de traitement par plasma utilisé était du type correspondant à la Fig. 4.

25 Les paramètres du traitement étaient:

1. Gaz de formation du plasma : argon

2. Gaz précurseurs : tetrafluorméthane - 70% +
30 tétrafluoréthylène - 30%

3. Le générateur de plasma est un générateur à courant à haute fréquence ($f = 13,56$ MHz)

5

4. Puissance du générateur de plasma : 20 kW

5. Durée du traitement : 30 sec.

Résultats:

Les flocons de «Corn Flakes» traités étaient recouverts d'un film de teflon de 30
10 à 40 nm d'épaisseur. Après 5 min, les «Corn Flakes» non traités, immergés dans l'eau, perdaient leur forme et leurs propriétés, tel que montré dans la Fig. 11a.

Les «Corn Flakes» traités n'avaient pas perdu leur forme et leurs propriétés
15 1 heure après leur immersion dans l'eau, tel que montré dans la Fig. 11b.

Exemple 4

Le produit traité était des céréales dont le diamètre moyen était de 5 mm. Le
20 traitement était effectué à l'aide d'un dispositif du type montré sur la Fig. 5 avec « couche bouillante ».

Le gaz de formation du plasma (Ar) était envoyé sur le tamis du transporteur mélangé à un gaz précurseur (mélange de méthane – 60 % et
25 d'hexafluoropropylène – 40 %) créant une « couche bouillante » permettant de bien mélanger le gaz réactif au produit.

Le traitement dura 45 sec.

Les produits traités et non traités ont été soumis aux tests d'absorption d'eau.
Les produits non traités perdaient leurs propriétés 5 min après leur immersion.
Les produits traités ne les perdaient pas une heure après immersion dans l'eau.

5

Exemple 5

Le produit traité était un médicament, le Cimetrol 500 LPCI (Metronidazole)
sous forme de comprimés de 500 mg. Ces comprimés sont très sensibles à
10 l'humidité.

Le traitement a été effectué à l'aide d'un dispositif du type montré sur la Fig.5
avec « couche bouillante ».

15 Le conditions étaient identiques aux conditions de l'exemple 5.

Le traitement dura 20 sec.

Les comprimés traités ont été soumis à des tests d'absorption d'eau. Les
20 comprimés non traités absorbent l'eau en 2 min. Les comprimés traités étaient
restés intacts 10 heures après l'immersion.

Le traitement permet d'élever la durée de conservation de ce médicament en
blisters de deux mois à plus de deux ans.

25

Exemple 6

Le produit traité était un papier de sulfite (glue de résine – 0,5%, alumine –
30 0,5%, cooling filler – 25%).

L'échantillon (150 x 150 mm) a été placé dans le réacteur d'un dispositif correspondant à la Fig.1.

- 5 Les paramètres du procédé sont ceux de l'exemple 1.
Gaz plasmogène : argon
Gaz précurseur : mélange méthane (50%) et hexafluorpropylène (50%).

Résultats :

- 10 La résistance du papier a été estimée par la stabilité de ses caractéristiques mécaniques lors d'un vieillissement thermique ($T = 100 \pm 3^\circ\text{C}$) pendant 30 jours et une exposition aux rayons ultraviolets des deux faces sous une lampe UV pendant 60 min.

- 15 Les tests ont montré que les caractéristiques de solidité et de déformations des échantillons n'ont pratiquement pas changé.

L'imprégnation par capillarité a passé de 36 mm/10 min pour les échantillons non-traités à 0 pour les échantillons traités. L'angle de contact de mouillabilité

20 des échantillons traités est de 125 degrés.

Exemple 7

- 25 Le produit traité était un tissu (densité = 540 g/m^2). L'échantillon (150 x 150 mm) a été placé dans le réacteur d'un dispositif correspondant à la Fig.1.

Les paramètres du procédé sont ceux de l'exemple 1.

Gaz plasmogène : argon

Gaz précurseur : mélange tétrafluorméthane (75%) et hexafluorpropylène (25%).

Résultats :

5

Le degré de répulsion de l'huile sur l'échantillon traité a été mesuré égal à 120.

Les gouttes d'eau, déposés sur la surface sèchent sans imprégner le tissu.

10 La résistance à la colonne d'eau après traitement a augmenté de 0 à 190 cm.

En d'autres termes l'échantillon traité est fortement hydro et oléophobe.

15 Les propriétés hydrophobes et oléophobe ne sont pas altérées après avoir fait bouillir les échantillons pendant 1 heure dans un eau savonneuse standard.

Revendications

1. Procédé de dépôt par plasma d'un film mince sur la surface d'un objet à traiter, comprenant la génération d'un plasma dans un ou plusieurs gaz
5 plasmagènes inertes et des gaz précurseurs, et la projection du plasma sur la surface à traiter, caractérisé en ce que le ou les gaz précurseurs comprennent au moins deux composantes, une première desdites composantes comprenant des substances organiques saturées et une deuxième desdites composantes
comprenant des substances organiques non saturées, la première composante
10 étant une source de radicaux légers à une liaison libre, à la suite d'un procédé plasmochimique dans le zone de plasma, et la deuxième composante étant une source de radicaux lourds à deux ou plusieurs liaisons libres.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz
15 précurseurs comprennent du carbone, de l'hydrogène et des halogènes.
3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'halogène est du fluor et qu'on dépose une couche de teflon.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz précurseurs comprennent du carbone et de l'hydrogène.
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'on dépose une couche de polyéthylène.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le plasma est généré à pression atmosphérique.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce
30 que le plasma est généré par impulsions de courant électrique, le front de

croissance et la durée des impulsions étant contrôlés afin de générer des décharges hors d'équilibre thermodynamique.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on alimente le plasma en différents gaz précurseurs séquentiellement afin de déposer un film multicouche, de composition variable sur son épaisseur.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on contrôle le débit des gaz précurseurs pour optimiser la vitesse du dépôt de film et le niveau de barrière au gaz et au liquide du film.

10. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte des générateurs de plasma comprenant des électrodes pour la création de la décharge électrique alimentée par une source de courant, et un système d'alimentation en au moins deux gaz précurseurs, le générateur étant disposé dans une enceinte d'un réacteur (14), le dispositif comprenant en outre un système cinématique pour le transport des objets à traiter à travers le flux de plasma généré par les générateurs, le dispositif travaillant à pression atmosphérique, caractérisé en ce que le système cinématique du transport des objets à traiter comprennent une bande convoyeur (23) sous forme de mèche ou de grille pour permettre le traitement de surface sur toute la périphérie de l'objet à traiter.

11. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte des générateurs de plasma comprenant des électrodes pour la création de la décharge électrique, alimentée par une source de courant, et un système d'alimentation en au moins deux gaz précurseurs, le générateur étant disposé dans une enceinte d'un réacteur (14), le dispositif comprenant en outre un système cinématique pour le transport des objets à traiter à travers le flux de plasma généré par les

générateurs, le dispositif travaillant à pression atmosphérique, caractérisé en ce que le dispositif comprend des éléments de guidage (24) guidant le flux d'objets à traiter à travers les flux de plasma des générateurs de plasma disposés le long du réacteur, l'entraînement des objets à traiter se faisant par
5 gravitation ou par flux hydrodynamique.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que le traitement s'effectue sur la surface d'objets de petites dimensions, accumulés dans un
10 container à travers lequel, de bas au haut passant les gaz issus du plasma de manière à former une couche bouillante assurant le traitement de la surface entière de chacun des objets.

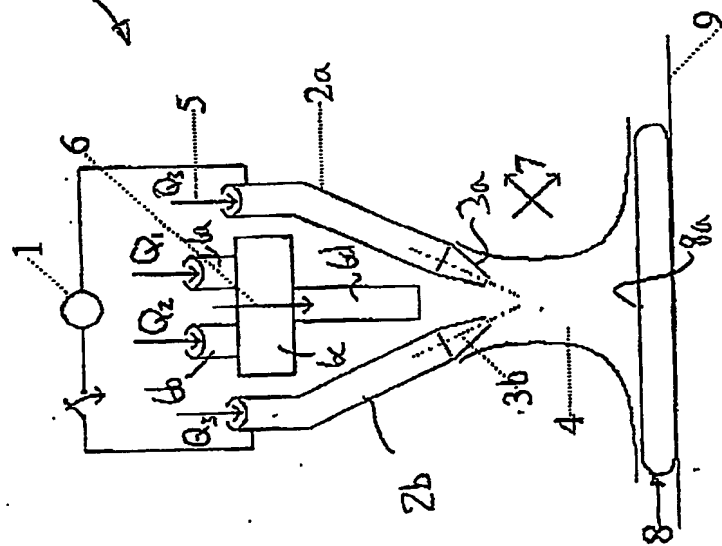


Fig. 1

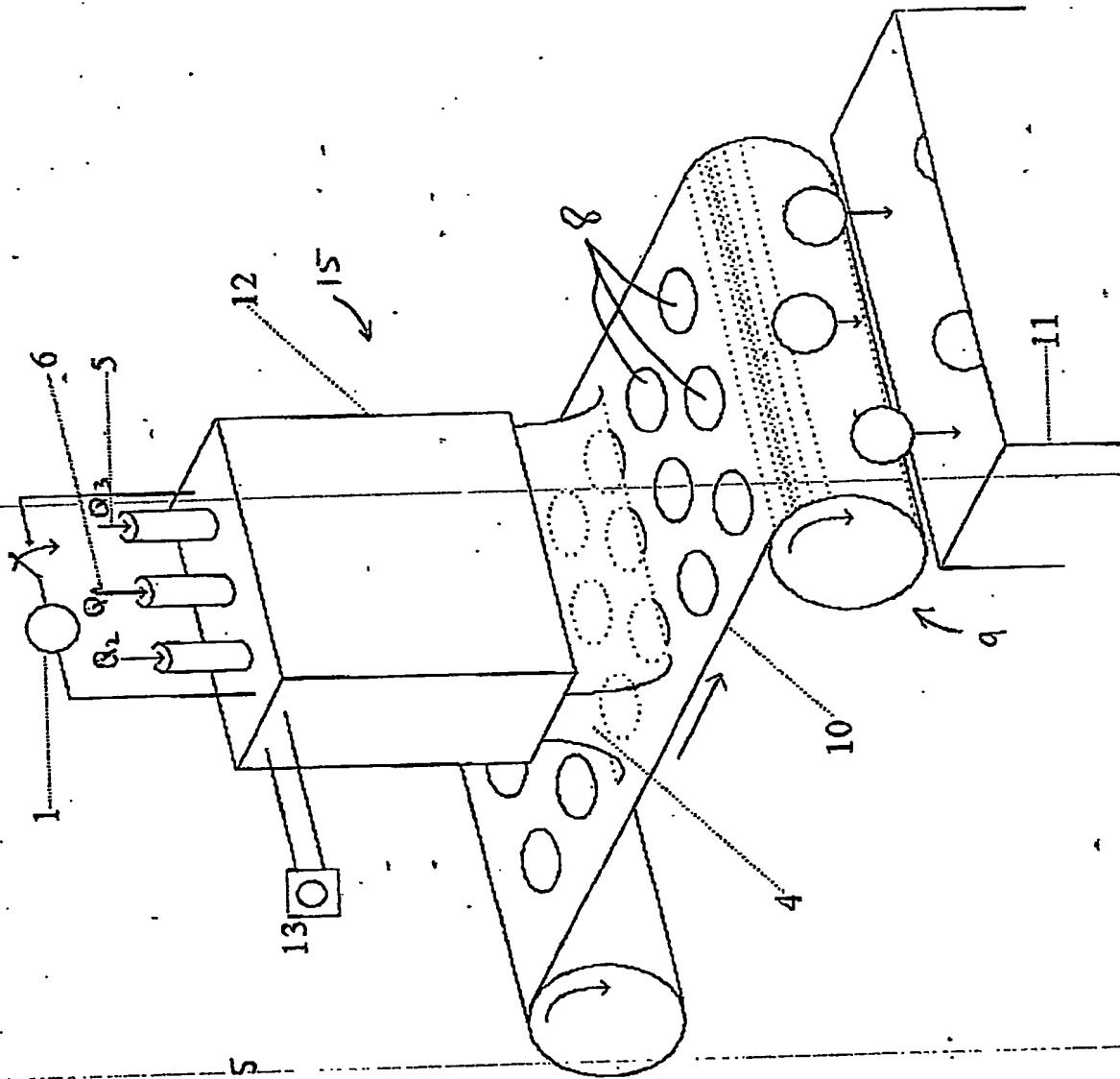
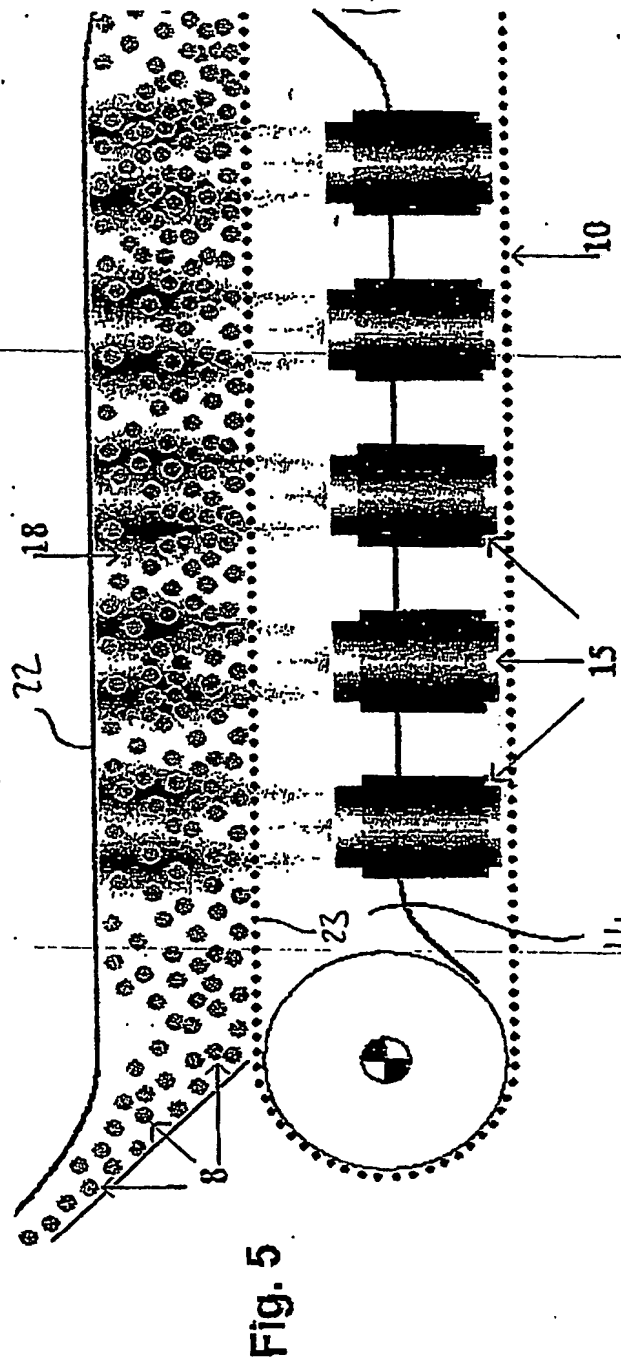
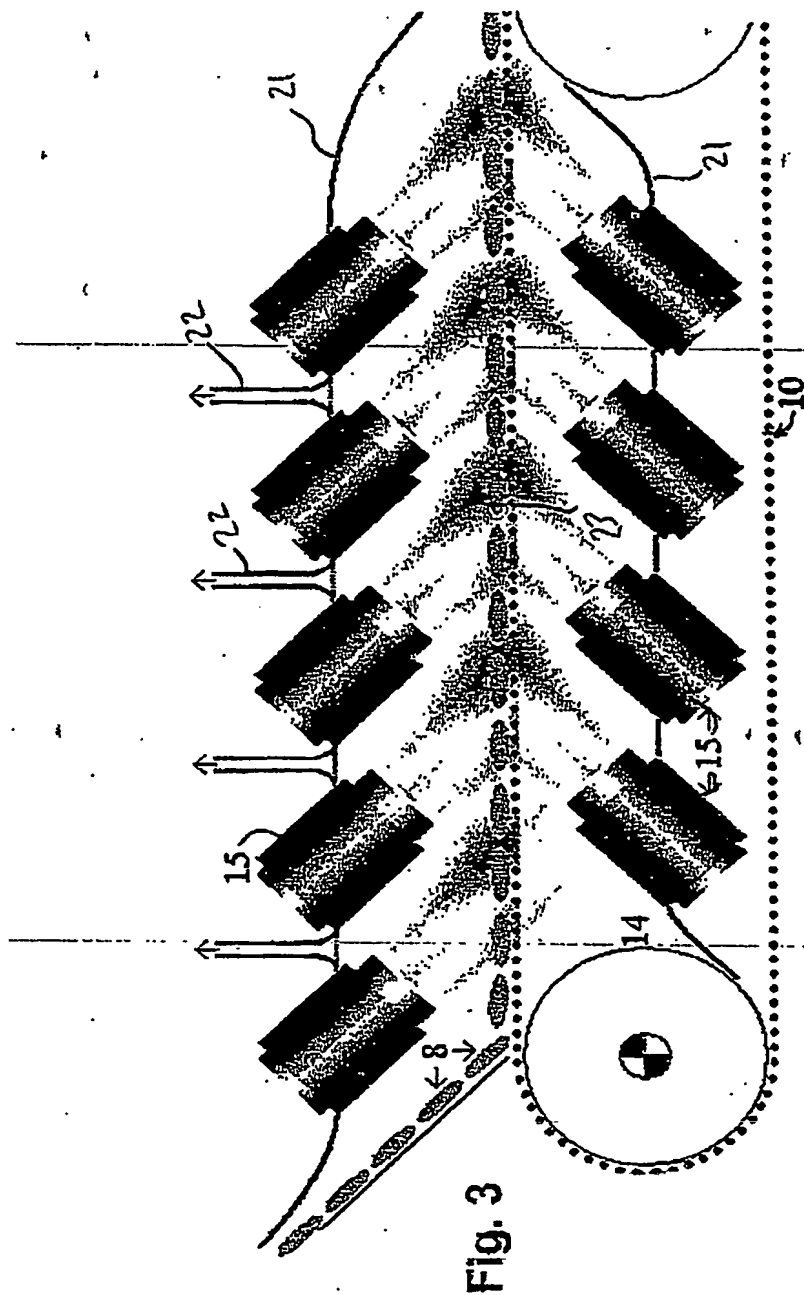


Fig. 2



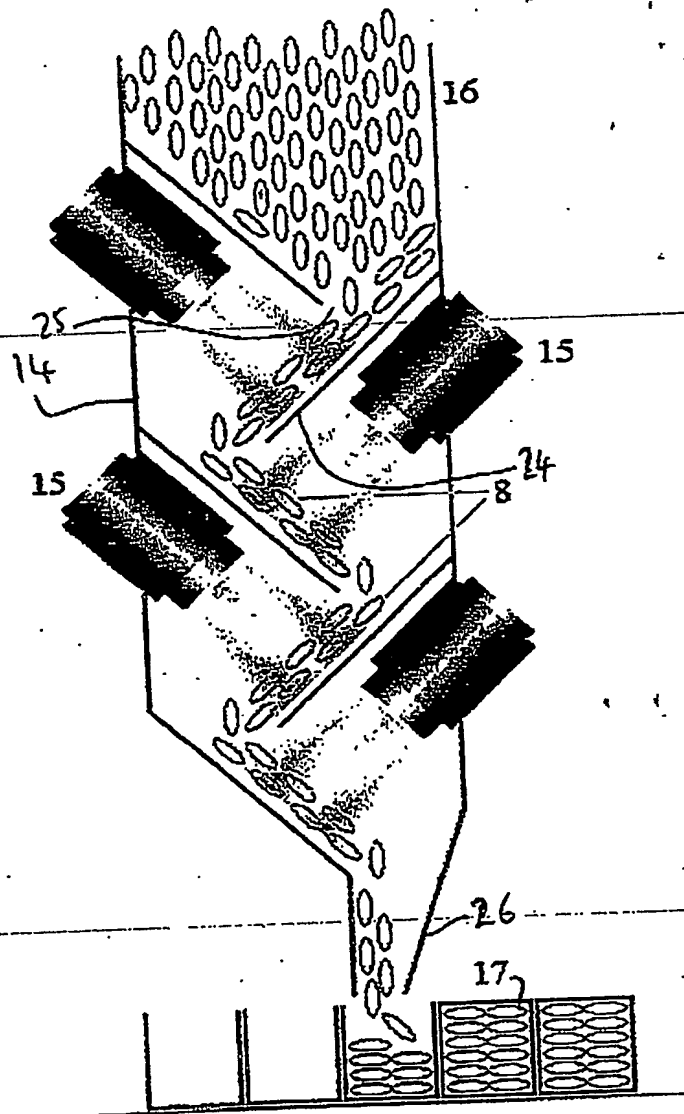
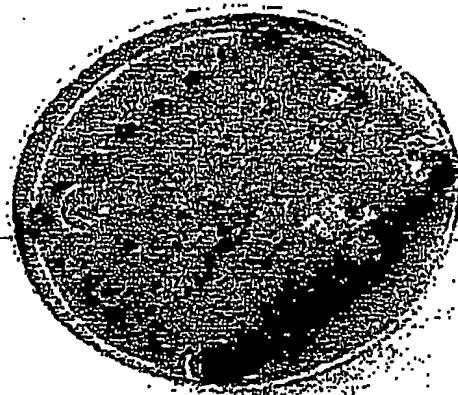
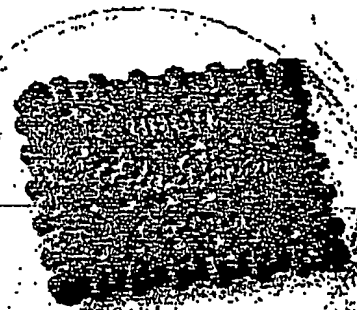


Fig. 4

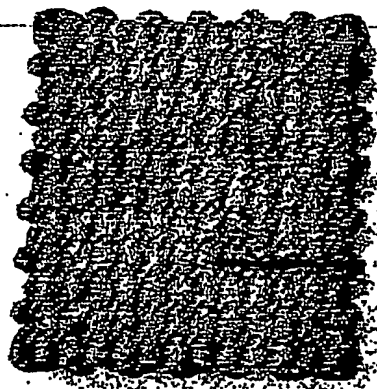


Non traité

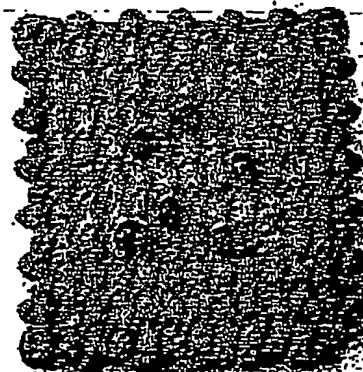


Traité

Fig. 8

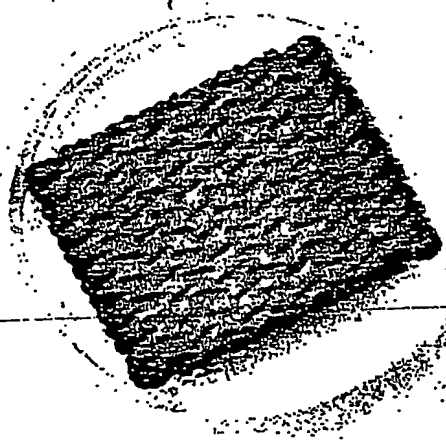


Non traité

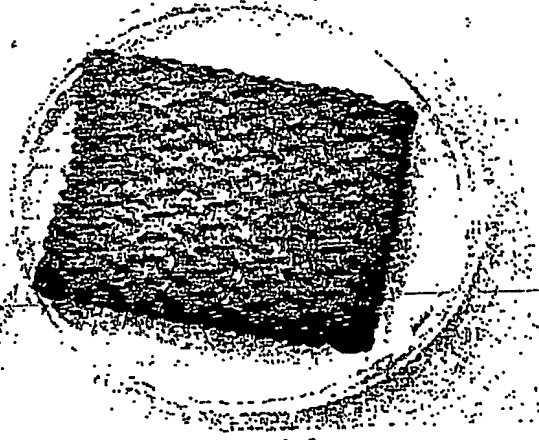


Traité

Fig. 6

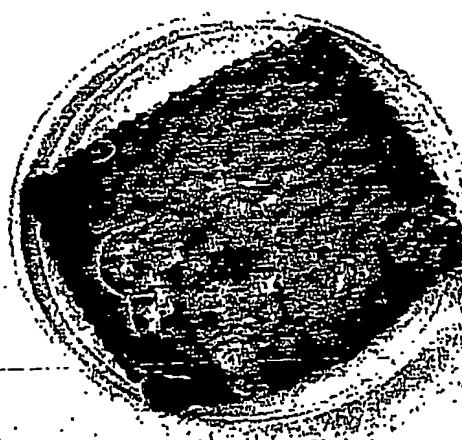


Non traité

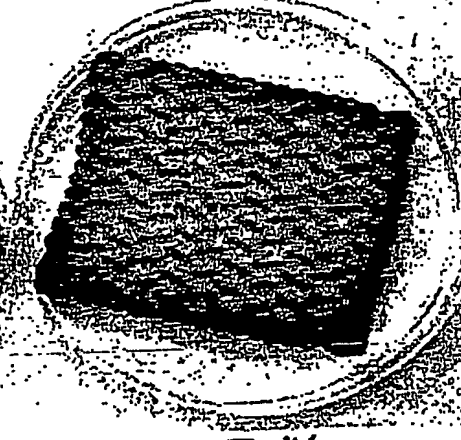


Traité

a



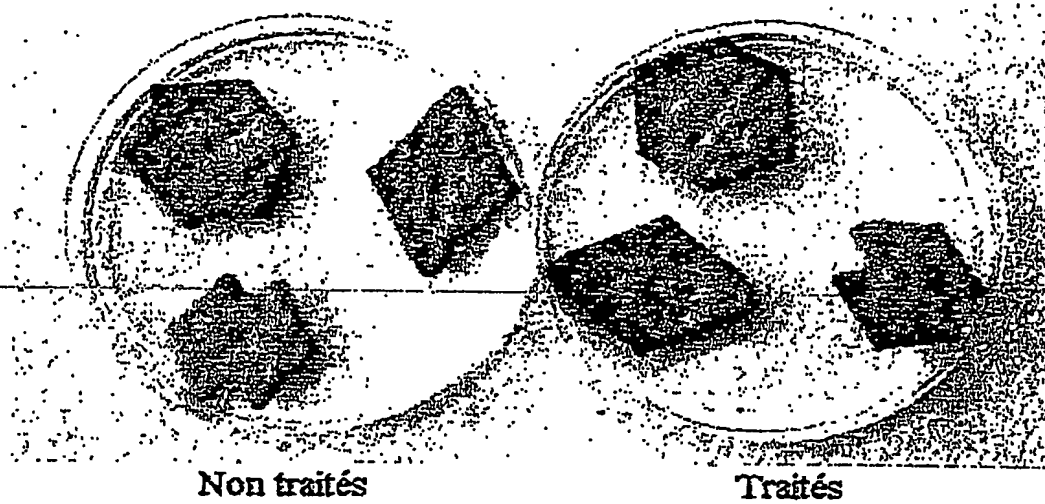
Non traité



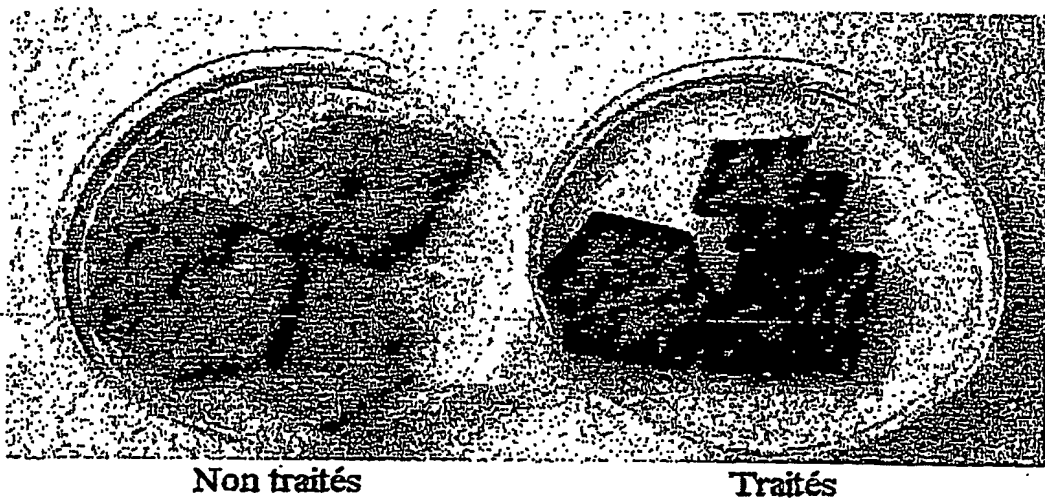
Traité

b

Fig. 7

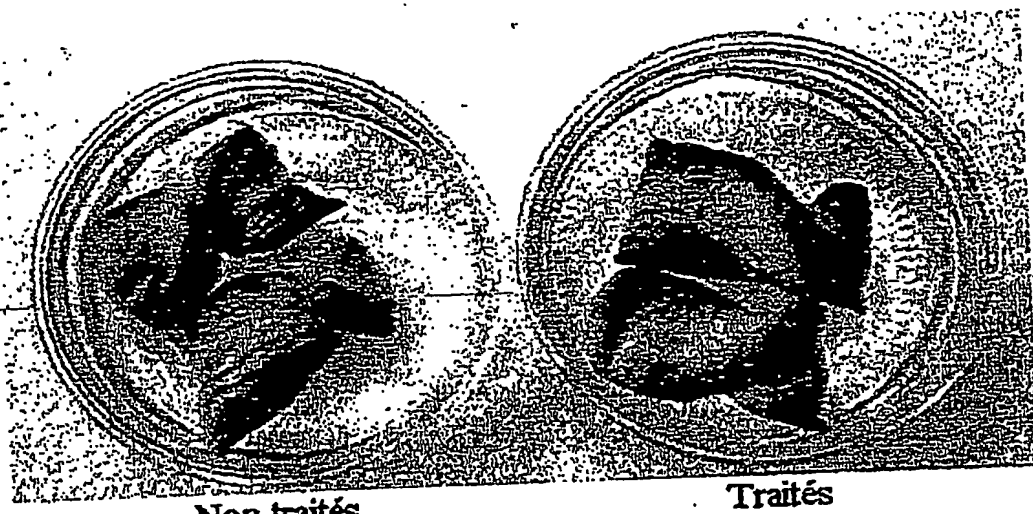


a

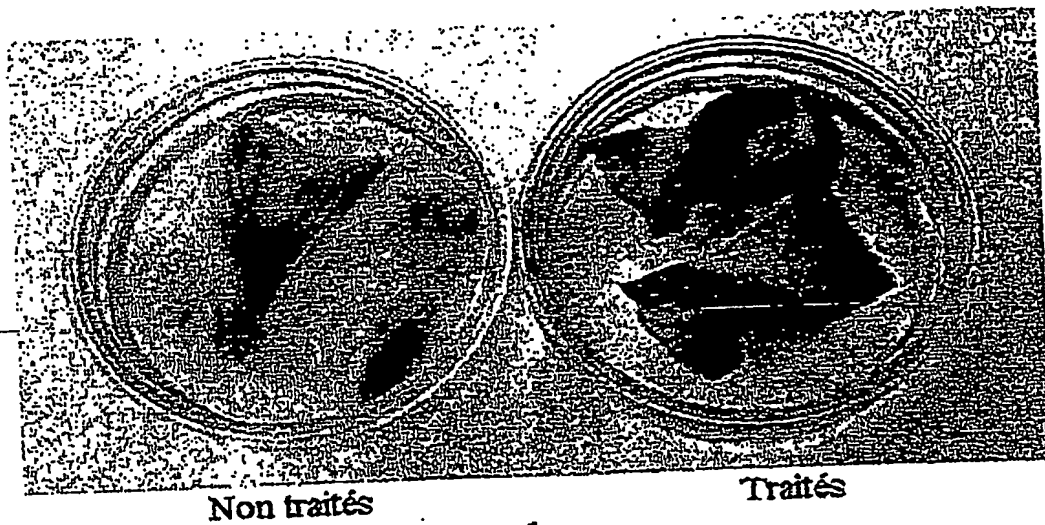


b

Fig. 9

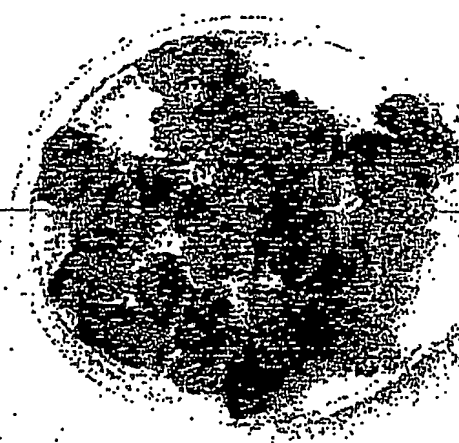


a



b

Fig. 10

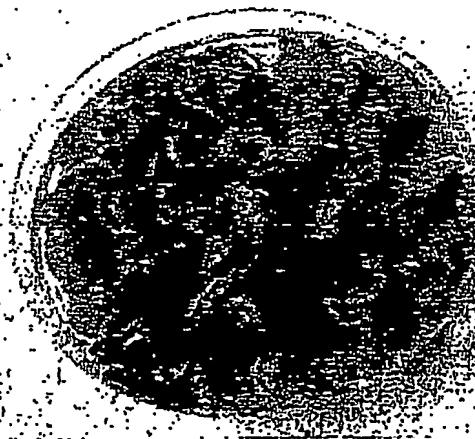


Non traités



Traités

a



Non traités



Traités

b

Fig. 11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.